

銅薄膜の室温再結晶における不均一ひずみの影響

著者	和田 真, 小池 淳一, 丸山 公一
雑誌名	日本金属学会誌
巻	67
号	4
ページ	169-172
発行年	2003
URL	http://hdl.handle.net/10097/52768

銅薄膜の室温再結晶における不均一ひずみの影響^{*1}

和田 真^{*2} 小池 淳一 丸山 公一

東北大学工学研究科材料物性学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 67, No. 4 (2003), pp. 169–172
© 2003 The Japan Institute of Metals

Effects of Inhomogeneous Strain on Room-Temperature Recrystallization in Copper Thin Films

Makoto Wada^{*2}, Junichi Koike and Kouichi Maruyama

Department of Material Science, Tohoku University, Sendai 980-8579

Cu thin films were prepared either by sputtering or by electroplating. The two types of films were investigated for the evolution of microstructure and texture in relation to the progress of room temperature recrystallization using an X-ray diffractometer and an EBSD apparatus. It was found that room-temperature recrystallization was observed in both types of films. The texture in the as-deposited films strongly affected the occurrence of room-temperature recrystallization. XRD and EBSD results indicated that room-temperature recrystallization was not observed in highly (111)-orientated films, while it was observed in randomly orientated films. Measurement of full width at half maximum of X-ray diffraction peaks indicated that the degree of inhomogeneity in strain distribution was larger in the randomly orientated films than in the highly (111)-orientated films. The inhomogeneous strain distribution in the randomly orientated films decreased with the progress of room temperature recrystallization. These results suggest that room-temperature recrystallization was induced by the presence of large inhomogeneous strain and random texture.

(Received December 2, 2002; Accepted January 29, 2003)

Keywords: copper, thin films, recrystallization, strain, texture

1. 緒 言

銅薄膜は新しい LSI デバイス配線材料として期待されている。配線に用いる銅薄膜は電解メッキによって作製されるが、メッキ膜を室温に放置する間に再結晶が生じ、薄膜の微細組織・機械的性質が変化することが報告されている¹⁻⁹⁾。一般に、薄膜配線の微細組織・配向性はデバイス信頼性と密接に関係しており¹⁰⁻¹³⁾、室温再結晶の挙動とその機構を理解することは重要な命題である。このような観点から室温再結晶機構に関する多くの研究が行われ、種々の可能性がこれまでに指摘されている。

第一の可能性は電解メッキ液に含まれる添加剤に起因するものであり、薄膜中に取り込まれた添加剤分子が移動することによって粒成長が生じると考えている^{2,6)}。しかし Yoon らは添加剤分子の移動は粒成長の結果であり、原因ではないことを実験的に明らかにし、添加剤による室温再結晶の可能性を否定している⁹⁾。第二の可能性は粒界エネルギーを減少することが駆動力になるという機構である^{2,6)}。しかし基板から脱離した薄膜では室温再結晶が生じないとの報告もあり³⁾、この可能性についても議論の余地がある。第三の可能性は局所的な応力(ひずみ)の集中によって室温再結晶が誘起

されるという機構である。Link らによれば室温再結晶挙動は配線幅に依存し、配線角部において室温再結晶が開始することが観察された³⁾。これらの結果をもとに、配線角部における応力集中や高転位密度によって室温再結晶が誘起される可能性を示唆している。一方で、室温再結晶に伴う応力変化と組織変化が一致しないとの報告があり^{7,8)}、室温再結晶は応力(弾性ひずみエネルギー)を主要な駆動力とはしないと考えられている。

しかし、バルク材における再結晶粒は、粒界近傍、変形帯、せん断帯などの不均一変形領域から優先的に生じることが知られており、再結晶において重要なのはひずみの中でも主に不均一ひずみ成分である。既に報告されている薄膜の応力変化は膜全体の平均応力であるため、局所的な組織変化に影響を及ぼす不均一ひずみに関する情報を含まない。そこで本研究は不均一ひずみに着目して、銅薄膜の室温再結晶挙動を詳細に観察し、室温再結晶機構を明らかにすることを目的とした。

2. 実 験 方 法

銅薄膜は電解メッキ法ならびに高周波マグネトロンスパッタ法により成膜した。電解メッキ銅薄膜の積層順序は Si 単結晶基板/Ta 20 nm/スパッタ Cu 50 nm/電解メッキ Cu 2 μm である。拡散バリア層(Ta)ならびにメッキ seed 層(スパッタ Cu)はスパッタにより成膜した。一方スパッタ銅薄膜で

^{*1} 2002 年 11 月 3 日日本金属学会秋期大会にて発表

^{*2} 東北大学大学院生(Graduate Student, Tohoku University)

は、下地の拡散バリア層の種類を変化させることにより、配向性の異なる二種類の銅薄膜を作成した。第一の積層順序は Si 単結晶基板/ β -Ta 20 nm/Cu 0.5 μ m であり、強い 111 配向を有する銅薄膜が形成された。第二の積層順序は Si 単結晶基板/Ta/TaO_x 20 nm/Cu 0.5 μ m であり、ランダム配向の銅薄膜が形成された。以上、3 種類の銅薄膜に対して室温再結晶挙動を調べた。実験は EBSP による微視的結晶方位解析と、XRD による巨視的結晶方位解析である。EBSP は、試料内部で後方散乱された電子線により形成される Kikuchi パターンを検出・解析することにより、個々の測定点の結晶方位情報を得る方法である。また、ひずみが大きい領域からは明瞭な Kikuchi パターンが検出されず、方位解析は行えない。この性質を利用することにより、結晶方位の解析と同時に、薄膜に存在している局所的なひずみの大きさの相対的な比較を行った。

3. 実験結果

Fig. 1 にメッキ銅薄膜の室温時効に伴う微細組織の変化を EBSP により解析した結果を示す。メッキ膜の同一領域を経時的に観察したものであり、(a)時効 1 時間、(b) 3 時間、(c) 4 時間の結果である。時効 1 時間では解析は行えず、膜全域に大きなひずみが残留していた。時効 3 時間においては、ひずみの低い新粒が核生成・成長していることが認められた。時効 4 時間においては、既存の低ひずみ結晶粒がひずみの高い領域を蚕食しながら成長していることが認められた。Fig. 1 において黒線で示した粒界は (111) 双晶界面であり、室温再結晶は多重双晶の形成によって様々な新方位の出現を伴って進行することが明らかになった。

Fig. 2 に二種類のスパッタ薄膜の室温再結晶挙動を EBSP

により解析した結果を示す。(a), (b)はそれぞれ高 111 配向膜の時効 1 時間、時効 1 ケ月の結果であり、(c), (d)はランダム配向膜の時効 1 時間、時効 1 ケ月の結果である。どちらの薄膜も時効 1 時間では、膜全域に大きなひずみが存在し、解析が不可能であった。時効 1 ケ月後では、高 111 配向膜では変化は生じないのに対して、ランダム配向膜では室温再結晶が生じた。形成された組織はメッキ膜と同様、多くの双晶を含む組織であった。

Fig. 3(a)に高 111 配向膜、(b)にランダム配向膜の室温時効に伴う 111 ピークの変化を XRD により測定した結果を示す。ランダム配向膜は高 111 配向膜に比べ、ピーク強度が弱いので、図中においては 10 倍に拡大して表示した。高 111 配向膜では、成膜直後のピークは $K\alpha_1$ と $K\alpha_2$ に分離しシャープな形状であった。室温時効を行っても新たなピーク

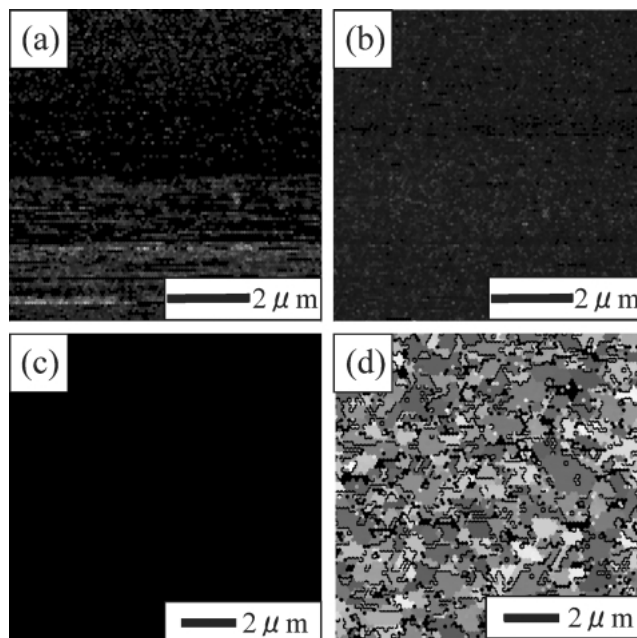


Fig. 2 The distribution of grain orientation of sputtered Cu thin films after room-temperature aging at (a) highly (111)-orientated films 1 h, (b) highly (111)-orientated films 1 month, (c) random-orientated films 1 h, (d) random-orientated films 1 month.

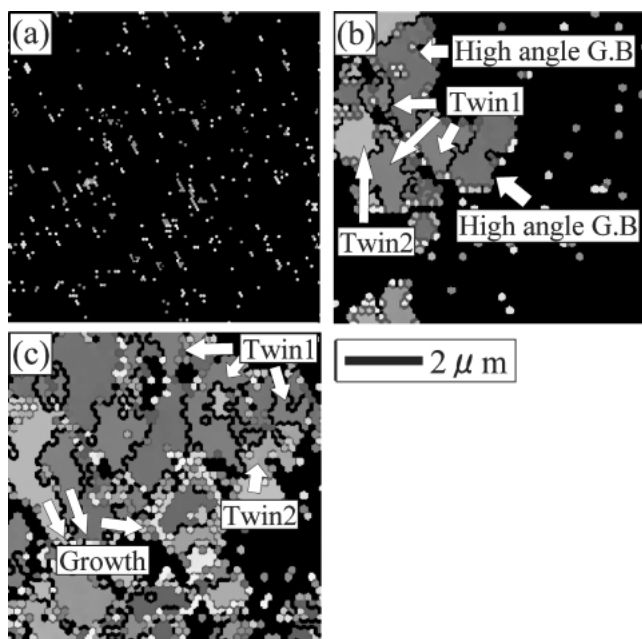


Fig. 1 The distribution of grain orientation of electroplated Cu thin films after room-temperature aging at (a) 1 h, (b) 3 h, (c) 4 h.

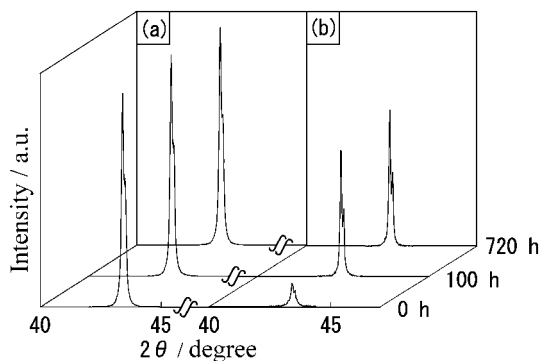


Fig. 3 Intensity variation of the 111 diffraction peak with time, (a) highly (111)-orientated sputtered Cu thin films, (b) random-orientated sputtered Cu thin films, The intensity in (b) is enhanced by 10 times from the measured intensity.

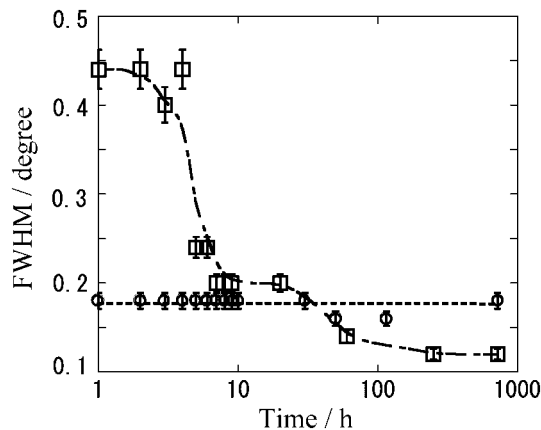


Fig. 4 The change of full width at half maximum of (111) X-ray diffraction peaks with time; circles and squares correspond to highly (111)-orientated sputtered Cu thin films and random-orientated sputtered Cu thin films.

の出現,あるいはピーク強度の変化は認められず,EBSPの結果が示すように室温再結晶が生じていないことを示している.これに対しランダム配向膜では,成膜直後の111ピーク強度は非常に弱く,その半価幅が大きい.室温時効の進展に伴い,ピーク強度の増大と半価幅の減少が認められ,EBSPによる室温再結晶の発現と一致する結果が得られた.

Fig. 4に高111薄膜とランダム薄膜における111 $K\alpha_1$ ピークの半価幅(full width at half maximum, FWHM)の時間変化を示す.図中のシンボルは,○が高111配向膜の結果,□がランダム配向膜の結果である.XRDにおけるピークの半価幅の広さは,主に不均一ひずみと,結晶粒径により決定される.ただし今回はいずれの薄膜も同じスパッタ条件で成膜しているため,成膜直後の結晶粒径は同程度であると考えられる.よって半価幅の差は主に不均一ひずみの大きさの違いに起因すると考えられる.室温再結晶の生じなかった高111配向膜では成膜直後から半価幅は狭く,その値は室温時効によって不変であった.これとは対照的に,室温再結晶の生じたランダム配向膜では,成膜直後の半価幅は非常に広く,大きな不均一ひずみが存在していることを示している.この半価幅は室温時効と共に減少しており,室温再結晶にはこの不均一ひずみが強く影響していると考えられる.

4. 考 察

本実験で作製した銅薄膜では,成膜法の種類によらず室温再結晶が生じることを確認した.従って添加剤の有無は銅薄膜における室温再結晶の直接的要因ではないと考えられる.メッキ膜での詳細なEBSP解析より,銅薄膜における室温再結晶挙動は,ひずみの小さい新粒の発生に続いて,双晶形成を伴いながら,ひずみが大きい周囲の組織を蚕食して成長することが明らかになった.このことは,他の研究者によって示唆されており^{4,5)},本研究において初めて明確な実験的証拠を提示することができた.観察された結果はバルク材の高温における再結晶挙動と類似しているが,室温再結晶の場合はほとんどの粒界が双晶境界であることが特徴的であった.

メッキ膜とスパッタ膜において共通に観察された事象から,室温再結晶の誘起には,薄膜がランダムな配向を有し,ひずみが不均一に分布することが必要であると考えられる.そこでバルク材における再結晶機構を基に,不均一ひずみとランダム配向が室温再結晶に及ぼす影響について考察する.バルク材における再結晶過程は,(1)新粒が核生成し成長するタイプ,(2)既存の結晶粒が成長するタイプ,の二種類に分類される.まず新粒の核形成を必要とする場合について考察する.バルク材において,再結晶粒の発生にはひずみの不均一性が必要であることが知られている.Figs. 3-4の結果から,高111配向膜は不均一ひずみが小さいのに対し,ランダム配向膜は不均一ひずみが大きい.従って,ランダム配向膜は新粒の核生成を生じる条件を満たしている.一方,同じ条件で作成した高111配向膜に関する過去の我々の実験結果から,高111配向膜中に他の方位の結晶粒を発生させるためには300 nm以上の膜厚と,150°C以上の温度における熱ひずみエネルギーならびに熱活性化過程が必要であることがわかっている¹²⁾.今回は膜厚の条件を満たしているが室温であるため,十分な駆動力が与えられず,再結晶粒の核生成が生じなかったと考えられる.

第二に既存結晶粒の成長について考察する.粒界の移動速度は,粒界に働く力と粒界の易動度によって決まる.ただし粒界の易動度は,薄膜のような多結晶組織においては,粒成長の段階で粒界性格が様々に変化するので,粒界の易動度を一義的に定めることは出来ず,議論の対象外とする.粒界に働く力は粒界両側の結晶粒のエネルギー密度勾配に比例する.結晶粒の持つ弾性エネルギー密度は,結晶方位に応じた二軸弾性定数と,ひずみの大きさの二乗の積で決定され,低いエネルギー密度を持つ結晶粒が成長することが可能である.高111配向膜は等方的な面内弾性定数を持ち,さらに不均一ひずみが小さいので,粒界両側での結晶粒の弾性エネルギー密度差が生じない.このため粒界の移動は起こらず,粒成長は困難である.一方ランダム配向膜では,銅が弾性異方性の強い材料であるため,方位ごとに面内弾性定数が異なり,さらに不均一ひずみも大きいので,粒界両側での結晶粒の弾性エネルギー密度差が生じ,粒成長が可能である.以上から,大きな不均一ひずみを有するランダム配向膜は,新粒の核形成,既存結晶粒の成長,いずれの過程も可能である.今回の実験では核生成時の情報は得られていないため,どちらの過程であるかは断定できない.今後,高分解FIBを用いた核生成時の変化挙動の詳細な観測などにより,解決されることが期待される.

5. 結 論

銅薄膜における室温再結晶は電解メッキ膜,スパッタ膜のどちらの場合でも生じ,成膜法の種類によらない.室温再結晶にはランダム配向と微視的領域における大きな不均一ひずみの存在が必要である.室温再結晶は双晶を次々と形成することにより進行し,不均一ひずみの緩和が起こる.

文 献

- 1) J. W. Patten, E. D. McClanahan and J. W. Johnston: J. Appl. Phys. **42**(1971) 4371-4377.
- 2) J. M. E. Harper, C. Cabral, Jr. P. C. Andricacos, L. Gignac, I. C. Noyan, K. P. Rodbell and C. K. Hu: J. Appl. Phys. **86**(1999) 2516-2525.
- 3) C. Lingk and M. E. Gross: J. Appl. Phys. **84**(1998) 5547-5553.
- 4) C. Lingk, M. E. Gross and W. L. Brown: J. Appl. Phys. **87**(2000) 2232-2236.
- 5) K. Ueno, T. Ritzdorf and S. Grace: J. Appl. Phys. **86**(1999) 4930-4935.
- 6) S. H. Brongersma, E. Richard, I. Vervoort, H. Bender, W. Vandervorst, S. Lagrange, G. Beyer and K. Maex: J. Appl. Phys. **86**(1999) 3642-3645.
- 7) H. Wendrock, W. Brukner, M. Hecker, T. G. Koetter and H. Schloerb: Microelectronics Reliability **40**(2000) 1301-1304.
- 8) W. H. Teh, L. T. Koh, S. M. Chen, J. Xie, C. Y. Li and P. D. Foo: Microelectronics Journal **32**(2001) 579-585.
- 9) M. S. Yoon, Y. J. Park and Y. C. Joo: Thin Solid Films **408**(2002) 230-235.
- 10) L. Vanasupa, Y. C. Joo, P. R. Besser and S. Parmanick: J. Appl. Phys. **85**(1999) 2583-2590.
- 11) D. P. Field, D. Dornisch and H. H. Tong: Scr. Mater. **45**(2001) 1069-1075.
- 12) J. Koike, M. wada, M. Sanada and K. Maruyama: Appl. Phys. Lett. **81**(2002) 1017-1019.
- 13) A. Sekiguchi, J. Koike, S. Kamiya, M. Saka and K. Maruyama: Appl. Phys. Lett. **79**(2001) 1264-1266.